

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-339057

(43)Date of publication of application : 21.12.1993

(51)Int.Cl.

C04B 35/56

(21)Application number : 04-147620

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 08.06.1992

(72)Inventor : MIYAZAKI TADAAKI
WADA HIROAKI
YAMADA TOMOHARU

(54) PRODUCTION OF HIGH PURITY BETA SILICON CARBIDE SINTERED BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high-purity β -silicon carbide sintered body having high productivity without losing dimensional stability by adding a binder to high-purity β -silicon carbide-carbon mixture powder, compacting, hardening by heating, heat treating, impregnating the compact with a silicating agent of carbon, and then effecting the reaction for sintering.

CONSTITUTION: A liquid high-purity silicon compd. (e.g. ethyl silicate) and a liquid high-purity compd. (e.g. phenol resin) having functional groups which produces carbon by heating are used as the source material. To this material, a polymn. or crosslinking catalyst which uniformly dissolves in the source material is added to effect the reaction to obtain a precursor material. The precursor is then heated and carbonized at 700-1100° C in a nonoxidative atmosphere. Further, the carbonized material is baked at 1600-2200° C in the same atmosphere as above to obtain a high-purity β -silicon carbide-carbon mixture powder (with ≤ 10 wt.% carbon content). A binder (e.g. resol-type phenol resin) is added to this powder and compacted, heated, and hardened. The compact is heat treated and impregnated with a silicating agent (e.g. molten liquid of high purity silicon) of carbon, and then subjected to the reaction for sintering at 1450-1600° C. The obtd. sintered body contains ≤ 1 ppm impurities.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3174622

[Date of registration] 30.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339057

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 4 B 35/56

識別記号

1 0 1 V

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-147620

(22)出願日

平成4年(1992)6月8日

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 宮崎 忠昭

東京都東大和市立野3-1293-10

(72)発明者 和田 宏明

神奈川県川崎市中原区下小田中6-1-1

(72)発明者 山田 知治

東京都武蔵野市御殿山1-7-8

(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外2名)

(54)【発明の名称】 高純度 β 型炭化ケイ素焼結体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 複雑な形状の寸法安定性を損なうことなく、炭化ケイ素の含有量が高く、高純度であり、かつ生産性の高い β 型炭化ケイ素焼結体の製造方法を提供する。

【構成】 炭素量が10重量%以下の高純度 β 型炭化ケイ素-炭素混合粉末に高純度フェノール樹脂とアルキルフタレートを加え、得られた成形体を熱処理後、これに高純度ケイ素融液を含浸させ、これを反応焼結することからなる高純度 β 型炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液状の高純度ケイ素化合物と、官能基を有し加熱により炭素を生成する液状の高純度有機化合物を原料として、これに均一に溶化する高純度の重合又は架橋触媒を加え、重合又は架橋反応させた前駆体物質を非酸化性雰囲気中で加熱炭化し、得られた中間体生成物を非酸化性雰囲気中でさらに高温で焼成し、得られた高純度β型炭化ケイ素-炭素混合粉末に、バインダーを加え成形し、加熱硬化した成形体を熱処理後、これに炭素のケイ化剤を含浸させ、これを反応焼結させることからなるβ型炭化ケイ素焼結体の製造方法において、該中間体生成物中の炭素/ケイ素のモル比が2.2~3.5であり、該高純度β型炭化ケイ素-炭素混合粉末中の炭素量が10重量%以下であり、該バインダーが高純度のレゾール型又はノボラック型フェノール樹脂であり、該炭素のケイ化剤が高純度ケイ素融液であり、該β型炭化ケイ素焼結体中の各不純物元素の含有量が1ppm以下であることを特徴とする高純度β型炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複雑な形状の寸法安定性を損なうことなく、炭化ケイ素の含有量が高く、高純度であり、かつ生産性の高い、β型炭化ケイ素焼結体の製造方法に関する。従って、高純度を要求される半導体工業や光学素子製造等の耐熱部品として利用することができる。

【0002】

【従来の技術】炭化ケイ素は従来より耐熱性材料用として使用されているが、共有結合性の物質であるため難焼結性材料として知られている。炭化ケイ素の焼結法にはホットプレス法、常圧焼結法、反応焼結法(RSSC)が知られている。本発明に係わるRSSC法の一般的なプロセスは以下の通りである。すなわち、この方法は1.原料混合(炭化ケイ素粉末+炭素粉末) 2.成形加工 3.反応焼結及び4.必要な場合、後加工の各工程からなる。このRSSC法の特徴は前記3の焼結工程において成形体の炭素粒子をケイ化せしめるものであり、成形体の寸法変化が少なく、焼結助剤を必要としない等の点にある。

【0003】この方法は通常、炭化ケイ素粉末に炭素粉末を加え、機械的に混合して混合粉末を得て、これにバインダーを加えて成形し焼結して焼結体を得るものであるが、普通入手可能な炭素粉末は不純物を含み、混合工程での不純物の混入も無視できず、また、バインダー等の添加剤も不純物を含む可能性が大きい等、不純物の少ない焼結体を得ることが容易でない点に大きな課題を有する。また混合工程に長時間を要し、生産性がよくない問題点もある。

【0004】この不純物の少ない焼結体を得る方法とし

て、通常のRSSC法で用いられている方法に2つの純化工程を加え、次のような6工程からなる方法が提案されている(特開昭64-72964号)。すなわちこの方法は1.原料混合(炭化ケイ素粉末+炭素粉末+バインダー等) 2.成形加工 3.仮焼 4.純化 5.反応焼結及び6.再純化の各工程からなる。ここで述べられている純化とは仮焼された多孔質の成形体を1000~1200℃で塩化水素ガスを流し、不純物金属を塩化物にして蒸発させ除去させる方法である。この方法を反応焼結後も再度行っている。ここでいう不純物金属とは、アルミニウム、鉄、ニッケル、クロム等である。

【0005】しかしこの方法では、アルカリ金属、アルカリ土類金属、銅、希土類金属等はその塩化物の沸点が高いため除去できない。また原料の炭化ケイ素結晶格子中に存在するアルミニウム等の金属は除去できず、表面のアルミニウム等の金属のみ除去されるに過ぎない。このように、この方法によっても不純物の除去が十分とは言えず、この問題は解決されていない。さらに、この方法は工程的に見ても、また有毒性ガス使用等の点からも、経済性、生産性に問題を内包している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このようにβ型炭化ケイ素焼結体の製造方法には種々の問題点があり、高純度焼結体を得るには解決すべき課題が多い。

【0007】本発明はRSSC法の特徴である複雑な形状の寸法安定性を損なうことなく、高純度であり、かつ生産性の高い、β型炭化ケイ素焼結体の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の高純度β型炭化ケイ素焼結体の製造方法は、液状の高純度ケイ素化合物と、官能基を有し加熱により炭素を生成する液状の高純度有機化合物を原料として、これに均一に溶化する高純度の重合又は架橋触媒を加え、重合又は架橋反応させた前駆体物質を非酸化性雰囲気中で加熱炭化し、得られた中間体生成物を非酸化性雰囲気中でさらに高温で焼成し、得られた高純度β型炭化ケイ素-炭素混合粉末に、バインダーを加え成形し、加熱硬化した成形体を熱処理後、これに炭素のケイ化剤を含浸させ、これを反応焼結させることからなるβ型炭化ケイ素焼結体の製造方法において、該中間体生成物中の炭素/ケイ素のモル比が2.2~3.5であり、該高純度β型炭化ケイ素-炭素混合粉末中の炭素量が10重量%以下であり、該バインダーが高純度のレゾール型又はノボラック型フェノール樹脂であり、該炭素のケイ化剤が高純度ケイ素融液であり、該β型炭化ケイ素焼結体中の各不純物元素の含有量が1ppm以下であることを特徴とする。

【0009】すなわち、本発明者らはβ型炭化ケイ素焼結体の製造方法において、不純物、炭化物(中間生成物)の組成、β型炭化ケイ素-炭素混合粉末の組成等に

着目して、鋭意検討を重ねた結果、不純物元素が実質的に含まれない、全工程に使用の物質、炭素／ケイ素モル比の規定された中間体生成物、炭素量の規定された混合粉体、本方法に適したバインダーや炭素のケイ化剤を用いる等によって、目的を達成し、本発明を完成するに至った。

【0010】以下に本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる液状のケイ素化合物には、メチルシリケート、エチルシリケート等のアルキルシリケート、ケイ酸アルカリを脱アルカリして得られたケイ酸又はケイ酸ポリマー水溶液、水酸基を持つ有機化合物とケイ酸のエステル溶液等が挙げられる。中でもエチルシリケートモノマー及びオリゴマーが好適に用いられる。

【0011】本発明において、官能基を有し加熱により炭素を生成する液状の高純度有機化合物としては、特に残炭率が高く、触媒又は加熱により、重合又は架橋する有機化合物、例えばフェノール樹脂、ニトリル樹脂、フラン樹脂、ポリイミド樹脂、スチレン樹脂、キシレン樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアニリン等の樹脂（高分子）のモノマーやプレポリマーが挙げられる。中でもレゾール型又はノボラック型の液状フェノール樹脂、フルフリルアルコールが好適である。

【0012】本発明で、原料に均一に溶化する重合又は架橋触媒としては、原料としてフェノール樹脂又はフルフリルアルコールを用いる場合、トルエンスルホン酸、塩酸、硫酸、シュウ酸等の酸類が好ましい。ニトリル樹脂のモノマー又はオリゴマーと用いる場合は、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、各種ヒドロペルオキシド類、過酸化アルキル類、過酸化エステル類、アゾ化合物類等の通常用いられるラジカル重合開始剤が好適である。また、他の有機化合物を用いる場合も通常用いられる重合又は架橋触媒を用いることができる。

【0013】本発明では高純度β型炭化ケイ素－炭素混合粉末にバインダーを加え成形体を得る工程において、バインダーとしては高純度のレゾール型又はノボラック型フェノール樹脂、フラン樹脂、ニトリル樹脂等の残炭性のある樹脂があるが、レゾール型又はノボラック型フェノール樹脂が好ましい。このように残炭性のあるバインダーを用いるのは、熱処理後の成形体（仮焼体ともいう）の強度を向上させ”われ”等を少なくするためである。バインダーの添加量は混合粉末の10～40重量%が用いられる。本発明においては、バインダーと共に添加剤が用いられる。これは成形体を多孔質（開気孔）とし、炭素のケイ化剤の含浸を可能にするため必要なものであるので、添加剤は成形体の熱処理（脱脂、脱バインダー）温度で分解または蒸発する揮発性物質であることを要する。この開気孔は炭化工程でも得られているのでこれも利用される。添加剤を例示すればアルキルフタレート類、ワックス、ポリビニルアルコール、メタクリル

樹脂、ポリエチレン、ポリブチレン等の鎖状の炭化水素、エチレン－酢酸ビニル樹脂、ビニルアルコール／エチレン／酢酸ビニル共重合体等の熱分解性樹脂等が挙げられる。添加剤の量は混合粉末の10重量%以下が通常用いられる。

【0014】また、本発明の混合粉末の成形体に含浸される炭素のケイ化剤は高純度のケイ素融液又はケイ素蒸気が通常用いられるが、ケイ素融液が好ましい。

【0015】本発明では混合粉末にバインダーを加え成形体を得る工程において、各種の成型法が採用されるが、射出成型、押し出し成型、圧縮成型等いずれも使用可能であり、バインダーとして液状フェノール樹脂を用いれば鋳込成型も行うことができる。

【0016】本発明において、原料を重合又は架橋反応させて得られた前駆体物質は非酸化性雰囲気中で加熱炭化されるが、その場合の炭化温度は700～1100℃が用いられ、好ましくは800～1000℃が採用される。また該前駆体物質を炭化して得られた中間生成物は非酸化性雰囲気中でさらに高温で焼成されるが、その場合の温度は1600～2200℃であり、1700～2000℃が好ましく用いられる。混合粉末にバインダーを加え成形し、加熱硬化した成形体を熱処理後、反応焼結させて焼結体を得られるが、該加熱硬化の温度、該熱処理（脱脂、脱バインダー）温度及び該反応焼結温度は各々、室温～250℃、500～900℃及び1450～1600℃が通常好適に用いられる。特に熱処理に際しては成形体内部に存在する添加剤の分解蒸発により、成形体にひび割れが生じないように、昇温速度は1℃/分以下にする必要がある。

【0017】本発明における重要な要素である不純物の関連事項を次に述べる。前記β型炭化ケイ素焼結体は不純物元素を実質的に含まないものであるが、含まれていても各不純物元素の含有量は1ppm以下であることを要する。また、前記β型炭化ケイ素－炭素混合粉末は、不純物元素を実質的に含まないものであるが、含まれていても各不純物元素の含有量は1ppm以下とする必要がある。また本発明に用いられる原料は不純物元素を実質的に含まないものを使用されるが、含まれていても、各不純物元素の含有量は0.5ppm以下で、好ましくは0.1ppm以下であるが、焼成温度（1600～2200℃）で蒸発する元素又は元素の化合物についてはこの限りではない。さらに、本発明で使用される触媒、バインダー、添加剤、炭素のケイ化剤、溶媒（水を含む）等の全工程に使用の物質は、不純物を実質的に含まない高純度品を用いる必要がある。また、原料、製品はクラス1000以下のクリーン・ブース中で取り扱うのが好ましい。

【0018】ここで不純物元素とは周期律表のIa～IIa族元素、Ib～VIIIb族元素、IVa族の原子番号32以上の元素、Va族の原子番号33以上の元素及び希

土類元素をいう。

【0019】本発明において、前駆体物質を炭化して得られる中間体生成物中の炭素／ケイ素のモル比は2.2～3.5であり、好ましくは2.3～3.0である。この範囲設定は、後の成形工程で加えられるバインダー例えばフェノール樹脂が炭素源となることを考え併せてなされたものである。少なくとも、このモル比が3.5を大きく越えると、焼成後に生成する炭化ケイ素はβ型とα型の混合物となり、反応焼結によって得られた焼結体中にβ型とα型が混在することになり、焼結体の高温（1000～1300℃）強度が低下する。従って高温強度が要求される製品には不適当である。

【0020】結局、本発明のこのモル比の範囲において、焼成後の混合粉末は高温強度の高いβ型炭化ケイ素と反応焼結に必要な10重量%以下の炭素を含有することになる。この炭素量は上記のように、バインダーが炭素源となることが考慮されているので、この量で必要量は充足されている。反応焼結の際に生成する炭化ケイ素もβ型であるため、焼結体中の成分は未反応ケイ素以外は全てβ型炭化ケイ素単相となるので、その含有量は極めて高いことになる。

【0021】本発明においては、ケイ素源として液状のケイ素化合物及び炭素源として液状の有機化合物の原料に重合又は架橋反応を行っているので、得られた前駆体物質はケイ素、炭素共に分子オーダーで均質に混合分散されているため、炭化後の中間体生成物を経て、焼成後の混合粉末は炭化ケイ素と炭素が均質に混合分散されており、これを用いた反応焼結後の焼結体は優れた物性を有することになる。上記のように、液状ケイ素源と炭素源を所定量混合することによって、必要な炭化ケイ素と炭素を有する混合粉末が得られるので、炭化ケイ素粉末と炭素粉末を機械的に混合する方法等と異なり、生産性よく混合粉末が得られると共に、混合中の不純物の混入も防ぐことができ、結局、RSSC法の特徴である複雑な形状の寸法安定性を損なうことなく、生産性よく目的の高純度β型炭化ケイ素焼結体を得ることができる。

【0022】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本実施の主旨を越えないかぎり本実施例に限定されるものではない。

【0023】〔実施例1〕液状ケイ素化合物としてSi

O₂含有量40%の高純度エチルシリケートと、含水率20%の高純度液状レゾール型フェノール樹脂及び触媒として高純度p-トルエンスルホン酸の25%水溶液を表1に示す割合で混合し、効果・乾燥させて均質な樹脂状固形物を得た。これを窒素雰囲気下に900℃で1時間炭化した。得られた炭化物の炭素／ケイ素のモル比は元素分析から表1に示す値であった。この炭化物をアルゴン雰囲気下で昇温速度40℃/分で1900℃まで昇温、加熱し、45分間保持し、炭化ケイ素化反応を行った。得られた粉末中の残存炭素量及びナトリウム、カルシウム、鉄およびアルミニウムの不純物分析（ICP-質量分析法、フレイムレス原子吸光法）を行った結果を表1に示す。またX線回折による炭化ケイ素の結晶形はβ型（立法晶）であった。こうして得られたβ型炭化ケイ素-炭素混合粉末を表1に示すように粉末A及び粉末Bとする。粉末A及び粉末Bを用いた焼結体の実施例を各々実施例-A及びBとする。

【0024】粉末A及び粉末Bに高純度ノボラック型フェノール樹脂及び高純度DBPを表2に示された割合で配合し、これに0.5%ステアリン酸及びエタノールを加え、テフロンコーティングしたミルを使用して3時間混合した後、押出機を用いて50メッシュ以下に造粒し乾燥した。これを100℃に予熱した射出成型機で160℃に加熱された金型にて成形し、10分間熱硬化させた。得られた成形体の寸法は50mm×20mm、厚み5mmであった。この成形体を炉に入れ、アルゴン雰囲気中で25℃/時間の昇温速度で900℃まで加熱し、45分保持した後、炉冷した。この炭化成形体をアルゴン雰囲気中で1500℃で溶融した高純度ケイ素と接触させ、1時間保持して反応焼結を行った。この焼結体の表面に付着したケイ素を除去し、さらに高純度塩酸と高純度硝酸で表面洗浄後、密度、残存ケイ素量及び不純物分析を行った結果を表2に示す。また、この焼結体の炭化ケイ素の結晶形はβ型であった。

【0025】〔比較例〕平均粒径6μmの市販のβ型炭化ケイ素にカーボンブラック5重量%を加えた以外は、実施例と同様の方法で、反応焼結体サンプルを得た。これを実施例と同様の処理を行った後、密度、残存ケイ素量及び不純物分析を行った結果を表2に示す。

【0026】

【表1】

	配 合			炭化物	混合粉末				
	エチル シリケート (g)	フェノール 樹脂 (g)	触媒 (g)	炭素／ ケイ素 (モル比)	残存 炭素量 (重量%)	不純物含有量 (ppm)			
						Na	Ca	Fe	Al
粉末A	1035	480	190	2.49	3	0.2	0.1	0.3	0.3
粉末B	1035	562	205	2.92	8	0.3	0.1	0.4	0.2

【0027】

【表2】

		配 合			焼 結 体								
		粉体 (g)	バフター フェノール 樹脂 (g)	DBP (g)	密度	残存 ケイ素量 (重量%)	不純物含有量 (ppm)						
							Na	Ca	Fe	Cr	Ni	Mg	Al その他
実施 例	A	A:100	35	5	3.12	10.7	0.5	0.4	0.4	0.2	<0.1	0.1	0.8 <<1
	B	B:100	45	7.5	3.11	12.2	0.7	0.3	0.5	0.3	<0.1	0.1	0.7 <<1
比較例		100	34	8.5	3.09	17.5	500	65	250	30	24	32	230 —

10

【0028】表1及び表2の結果からわかるように、比較例と対比して本実施例においては高純度のβ型炭化ケイ素-炭素混合粉末を用いて生産性よく得られる焼結体は、密度、残存ケイ素量から炭化ケイ素の含有量が高いこと、及び不純物含有量から高純度であることが明白となった。

【0029】

【発明の効果】本発明の高純度β型炭化ケイ素焼結体の製造方法は、上記構成としたので、複雑な形状の寸法安定性を損なうことなく、炭化ケイ素の含有量が高く、高純度であり、かつ生産性の高い焼結体が製造できるという優れた効果を有する。

【手続補正書】

【提出日】平成4年10月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】ここで不純物元素とは周期律表のⅠa～ⅤⅠⅠa族元素、ⅤⅠⅠⅠ族元素、Ⅰb～ⅠⅠⅠⅠb族元素、ⅠⅤb族の原子番号32以上の元素及びⅤb族の原子番号33以上の元素をいう。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】〔実施例1〕液状ケイ素化合物としてSiO₂含有量40%の高純度エチルシリケートと、含水率

20%の高純度液状レゾール型フェノール樹脂及び触媒として高純度p-トルエンスルホン酸の25%水溶液を表1に示す割合で混合し、硬化・乾燥させて均質な樹脂状固形物を得た。これを窒素雰囲気下で900℃で1時間炭化した。得られた炭化物の炭素/ケイ素のモル比は元素分析から表1に示す値であった。この炭化物をアルゴン雰囲気下で昇温速度40℃/分で1900℃まで昇温、加熱し、45分間保持し、炭化ケイ素化反応を行った。得られた粉末中の残存炭素量及びナトリウム、カルシウム、鉄及びアルミニウムの不純物分析（ICP-質量分析法、フレイムレス原子吸光法）を行った結果を表1に示す。またX線回折による炭化ケイ素の結晶形はβ型（立方晶）であった。こうして得られたβ型炭化ケイ素-炭素混合粉末を表1に示すように粉末A及び粉末Bとする。粉末A及び粉末Bを用いた焼結体の実施例を各々実施例-A及びBとする。